

FLAME-RETARDANT POLYAMIDE RESIN COMPOSITION

Publication number: JP8319418 (A)

Publication date: 1996-12-03

Inventor(s): TAKEDA TADASHI; KIRIKOSHI HIROSHI +

Applicant(s): SHOWA DENKO KK +

Classification:

- **international:** **C08K3/34; C08K5/3477; C08L77/00; C08K3/00; C08K5/00; C08L77/00;** (IPC1-7): C08K3/34; C08K5/3477; C08L77/00

- **European:**

Application number: JP19950130594 19950529

Priority number(s): JP19950130594 19950529

Abstract of **JP 8319418 (A)**

PURPOSE: To obtain a highly flame-retardant polyamide resin composition reduced in mold deposit, foaming and bleeding. **CONSTITUTION:** This composition comprises a polyamide resin (A) and a layered clay mineral among the layers of which isocyanuric acid (B) is coordinated or a polyamide resin (A) and a layered clay mineral among the layers of which isocyanuric acid and melamine (C) are coordinated.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-319418

(43)公開日 平成8年(1996)12月3日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 77/00	K K T		C 0 8 L 77/00	K K T
C 0 8 K 3/34			C 0 8 K 3/34	
5/3477	K K Z		5/3477	K K Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平7-130594

(22)出願日 平成7年(1995)5月29日

(71)出願人 000002004
昭和電工株式会社
東京都港区芝大門1丁目13番9号
(72)発明者 武田 正
神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番2号 昭
和電工株式会社川崎樹脂研究所内
(72)発明者 桐越 浩志
神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番2号 昭
和電工株式会社川崎樹脂研究所内
(74)代理人 弁理士 矢口 平

(54)【発明の名称】 難燃性ポリアミド樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 高難燃性を有し、モールドデボジット、発泡及びブリード現象が改良されたポリアミド樹脂組成物を提供する。

【構成】 (A)ポリアミド樹脂および(B)イソシアヌル酸を層間配位させた層状粘土鉱物からなる難燃性ポリアミド樹脂組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリアミド樹脂および(B) イソシアマル酸を層間配位させた層状粘土鉱物からなる難燃性ポリアミド樹脂組成物。

【請求項2】 (A) ポリアミド樹脂ならびに(C) イソシアマル酸およびメラミンを層間配位させた層状粘土鉱物からなる難燃性ポリアミド樹脂組成物。

【請求項3】 (a) 成分 100重量部に対する (B) 成分または(C) 成分の配合量が1~20重量部である請求項1または請求項2記載の難燃性ポリアミド樹脂組成物。

【請求項4】 (B) 成分中のイソシアマル酸含有量または(C) 成分中のイソシアマル酸とメラミンとの合計量が各々0.01~40重量%である請求項1~3のいずれか1項に記載の難燃性ポリアミド樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、モールドデポジット、発泡及びブリード現象が改良された難燃性ポリアミド樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリアミド樹脂は、一般に機械的強度、耐熱性、電気特性および摩擦・摩耗特性などの諸特性に優れ、エンジニアリング樹脂として機械部品、自動車部品、電気・電子機械部品など広い分野に利用される。近年、その用途も建材、オフィス家具、自動車内装材などの分野に及び、商品価値の点から光沢などの表面特性が重視されるようになってきた。特に、電気部品材料には、ポリアミド樹脂自体が自消性なこともあり好適に使用されている。

【0003】一方、近年電子電気機器用途において、プラスチック素材の難燃化の要求が厳しくなり、ポリアミド樹脂においてもさらに高度な難燃化が必要となる場合が少なくない。そこで、ポリアミド樹脂本来の性能を損なうことなくし、例えば米国アンダーライタース・ラボラトリーズの安全規格UL-94V-0に合格するような高い難燃性を付与することが検討されている。例えば、下記のような難燃剤の添加が提案されている。

a) メラミン系化合物(例えば特公昭47-41745)

b) シアマル酸系化合物(例えば特開昭50-105744)

c) メラミンとシアマル酸の当摩尔付加物(例えば特開昭53-31759)

【0004】しかしながら、上記の方法では、成形機を長時間運転した場合、滞留樹脂中の難燃剤の分解により発泡、外観不良あるいは金型表面に昇華物が付着するモールドデポジット現象などの問題があった。また、成形品を加熱処理する、いわゆるアニール処理により難燃剤がブリードアウトする現象が起こり、電気電気部品の接

点不良の原因となる恐れもある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる状況に鑑みなされたものであり、モールドデポジット、発泡及びブリードアウト現象が改良された難燃性ポリアミド樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点に関し鋭意研究を重ねた結果、難燃剤を層間配位させた層状粘土鉱物を配合することにより、上記目的を達成し得ることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は(A)ポリアミド樹脂および(B)イソシアマル酸を層間配位させた層状粘土鉱物または(C)イソシアマル酸およびメラミンを層間配位させた層状粘土鉱物からなる難燃性ポリアミド樹脂組成物を提供するものである。以下本発明を具体的に説明する。

【0008】本発明における(A)ポリアミド樹脂は、酸アミド(-CONH-)を繰り返し単位にもつ高分子化合物である。具体的にはポリアミド6、ポリアミド11、ポリアミド12などのポリラクタム類；ポリアミド66、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド46などのジカルボン酸とジアミンとから得られるポリアミド類；ポリアミド6-66、ポリアミド6-12、ポリアミド6-66-610などの共重合体ポリアミド類；ポリアミド6-6T(T：テレフタル酸成分)、およびイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸とメタキシリレンジアミンあるいは脂環族ジアミンから得られる半芳香族ポリアミド類；ポリエステルアミド、ポリエーテルアミド及びポリエステルエーテルアミドなどが挙げられる。これらのポリアミド樹脂は単独で用いてもよく、また2種以上を併用してもよい。また、これらポリアミド樹脂は、その末端基の種類あるいは濃度に制限されるものではない。

【0009】本発明に用いられる層状粘土鉱物は、水及び/又は有機物で膨張する性質を有し、膨潤させた時、層間距離(層状粘土鉱物の平板の重心距離をいう)が15オングストローム以上となる珪酸塩をいう。この場合水及び/又は有機物は層状粘土鉱物の結晶の層間位置に押し入り、層間を押し開くため結晶全体が膨潤するものである。本発明における層間配位とは、層状粘土鉱物の結晶の層間位置にイソシアマル酸が押し入り、層間に規則正しく配列し、有機物と無機物の中間の結晶状態を形成した状態をいう。

【0010】層状粘土鉱物としては例えば、珪酸マグネシウム又は珪酸アルミニウムから構成される層状フィロ珪酸鉱物等が挙げられ、具体的には、合成マイカ、タルク、モンモリロナイト、サボナイト、バイデライト、ノントロナイト、ヘクトライト、スティブンサイト等のス

メクタイト系粘土鉱物やバーミキュライト、ハイロサイト等が挙げられる。これらの中でも合成マイカ、モンモリロナイトおよびスメクタイトが好ましい。本発明における層状粘土鉱物の層の厚みは6〜20オングストローム、一辺の長さは0.002〜1mm程度が好ましい。

【0011】本発明で使用するイソシアル酸はシアル酸の互換異性体のひとつで白色結晶性固体である。イソシアル酸を層状粘土鉱物に層間配位させるには、水中で層状粘土鉱物と処理することが必要である。すなわち、水中にイソシアル酸を攪拌しながら、溶解させた後に、層状粘土鉱物を攪拌しながら添加し、60℃で約24時間攪拌を続けて層間配位処理を行う。その後ろ過し、真空乾燥させることにより、イソシアル酸が層間配位した層状粘土鉱物が得られる。

【0012】最終的に得られるイソシアル酸が層間配位された層状粘土鉱物中のイソシアル酸の量が0.01〜40重量%、好ましくは0.1〜25重量%になるように層間配位は行われる。イソシアル酸の量が0.01重量%未満では、難燃性の効果が発揮できず、また40重量%を超えると、発泡、モールドデボジット、ブリードアウトの抑制効果が現れない。

【0013】イソシアル酸を層間配位させた層状粘土鉱物の配合量は、(A)ポリアミド樹脂100重量部当たり通常1〜20重量部、好ましくは2〜18重量部、特に好ましくは3〜15重量部である。配合量が1重量部未満では難燃性が不十分となる。一方、20重量部を超えると機械的強度が低下するので好ましくない。

【0014】本発明においては、イソシアル酸の他に、メラミンを併用してもよい。メラミンは2, 4, 6-トリアミノ-1, 3, 5-トリアジン〔(CNH₂)₃N₃〕の6員環状の化合物であり、白色単斜晶系の結晶で、比重1.57(40℃)、融点350℃の性状を有する。該メラミンは該メラミン樹脂の原料として用いられるものである。メラミンを層状粘土鉱物に層間配位させるには、上記イソシアル酸と同様の処理をすればよい。処理にあたっては、イソシアル酸と混合して同時に処理してもよく、別々に処理したものを後から混合する方法を採用してもよい。層間配位するイソシアル酸とメラミンの合計量としては、層状粘土鉱物に対して通常0.01〜40重量%であり、0.1〜25重量%が好ましい。本発明で使用するイソシアル酸およびメラミンは市販品をそのまま、または粉碎して使用することができるし、アミノ基、または水酸基のいくつか、他の置換基で置換されていてもよい。

【0015】本発明のポリアミド樹脂と層間配位した層状粘土鉱物を混合、混練して樹脂ペレットにする方法は

特に制限はなく、合成樹脂分野において一般に行われている方法を採用すればよい。混合方法として、ヘンシェルミキサー、タンブラーおよびポンプレnder等の混合機を使って、ドライブレンドした樹脂混合物をスクリー式押出機等の混練機を用いて、熔融状態で混練させる方法等が挙げられる。さらに、本発明の組成物には、所望により慣用の添加剤、例えば可塑剤、各種安定剤、帯電防止剤、補強剤、塗料、顔料、各種充填剤等を添加してもよい。

【0016】

【実施例】以下、本発明を実施例により、さらに詳しく説明する。なお、性能試験方法は次に準じた。

(1) 難燃性試験

長さ5インチ、幅1/2インチ、厚さ1/3インチの試験片を射出成形し、米国の安全規格UL-94に従ってテストした。

【0017】(2) モールドデボジット量の測定
最大型締圧50tの射出成形機を用いて平板を300個成形後、金型のパーティングラインの付着物を採取しその量を秤量した。

【0018】(3) ブリードアウト性試験

モールドデボジット量の測定用に成形した上記平板を40℃、95%RHの恒温恒湿槽内に500時間放置し、プレート表面のブリードアウト性を目視により観察し、次の基準で判定した。

○: まったくなし。

△: 多少見られる。

×: 著しい。

【0019】(4) 発泡性試験

平板を成形サイクル時間15秒、30秒及び60秒で成形し、平板表面の発泡を目視により観察し、次の基準で判定した。

○: サイクル時間60秒でも発泡がない。

△: サイクル時間30秒で発泡が見られる。

×: サイクル時間15秒で発泡が見られる。

【0020】層間配位させた層状粘土鉱物の製造例

60℃の水100重量部に表1に示すイソシアル酸またはメラミン1重量部を攪拌しながら溶解させた後に、層状粘土鉱物3重量部を攪拌しながら添加し、60℃で約24時間攪拌を続けて、層間配位処理を行った。その後、ろ過し、2日間80℃で真空乾燥することにより層間配位させた層状粘土鉱物を得た。これらの組成は表1の通りである。

【0021】

【表1】

層間配位処理された 層状粘土鉱物の 略号	層状粘土鉱物の 種類	イソシアマル酸 含量 (重量%)	メラミン 含量 (重量%)
C-M	モンモリロナイト	25	—
C-S	スメクタイト	25	—
M-M	モンモリロナイト	—	25

【0022】実施例1〜3

相対粘度(98%硫酸中の1重量%ポリマー溶液を25℃で測定)1.3のポリアミド66ペレット100重量部に表2に示す組成の層間配位させた層状粘土鉱物10重量部をタンブラーで予備混合した後、30mmφ同方向2軸押出機(池貝鉄工社PCM-30)に供給し、熔融混練してペレット化した。得られたペレットを用いて、射出成形を行い試験片、平板(100mm×100mm、厚さ2mm)を作成し、難燃性、モールドデポジット量、ブリードアウトの評価を行った。得られた結果を表2に示す。

【0023】比較例1〜3

比較例1ではポリアミド66 100重量部、モンモリ

ロナイト7.5重量部、イソシアマル酸2.5重量部を、比較例2ではポリアミド66 100重量部、モンモリロナイト7.5重量部、メラミン2.5重量部を、又比較例3では、ポリアミド66 100重量部にメラミン及びシアマル酸当量モル反応物を各々タンブラーで予備混合した後、30mmφ同方向2軸押出機に供給し、熔融混練して水冷後カッターでペレット化した。得られたペレットを用いて、射出成形を行い試験片、カラープレートを作成し、実施例と同様に評価を行った。その結果を表2に示した。

【0024】

【表2】

実施例 及び 比較例	ポリアミド樹脂組成物							性能評価			
	ポリアミド 樹脂 (重量部)	層間配位させた層状粘土鉱物			イソシア マル酸 (重量部)	メラミン (重量部)	未処理 モンモリロ ナイト (重量部)	難燃性	発泡 状態	モールドデ ポジット量 (mg)	ブリード アウト性
		C-M (重量部)	C-S (重量部)	M-M							
実施例1	100	10	—	—	—	—	—	V-0	○	0.4	○
＃2	100	—	10	—	—	—	—	V-0	○	0.4	○
＃3	100	5	—	5	—	—	—	V-0	○	0.4	○
比較例1	100	—	—	—	2.5	—	7.5	V-0	×	5.9	×
＃2	100	—	—	—	—	2.5	7.5	V-0	×	5.9	×
＃3	100	—	—	—	2.5	2.5	—	V-0	×	10.2	×

【0025】

【発明の効果】本発明の難燃性ポリアミド樹脂組成物は、モールドデポジット現象、発泡現象が著しく改良されるために、優れたハイサイクル性を有すると同時に成

形品は高度な難燃性を保持しつつ高温高湿化でもブリードアウト現象が著しく改良されるために工業的価値は極めて大きい。